

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-22056

(43) 公開日 平成7年(1995)1月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/12	9444-4K		
	4/86	T		
	4/88	T		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-163684

(22) 出願日 平成5年(1993)7月2日

(71) 出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(72) 発明者 吉田 静安
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

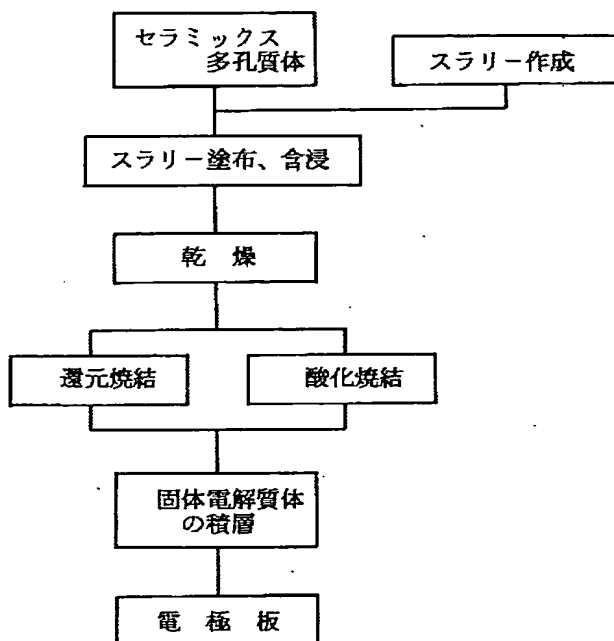
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【構成】

【目的】 特性、信頼性、量産性に優れる固体電解質型電池を得る。

【構成】 セラミックス多孔質体に電極活物質を含浸して所定の雰囲気中で焼成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】固体電解質型燃料電池の電極板の製造方法であって、

(1) 含浸工程と、

(2) 焼成工程とを包含し、

含浸工程は電極活物質の粉体を溶剤に分散してスラリを調製し、次いで前記スラリをセラミックス多孔質体に塗布し且つ含浸する工程であり、

焼成工程は前記粉体の含浸されたセラミックス多孔質体を乾燥して所定雰囲気中で熱処理し電極板を調製する工程であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項2】請求項1記載の製造方法において、電極活物質はニッケルを含む粉体と、ジルコニア粉体の混合物を熱処理してなることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項3】請求項2記載の製造方法において、ニッケルを含む粉体は金属ニッケル、酸化ニッケル、ニッケルカルボニル、炭酸ニッケルの群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】請求項2記載の製造方法において、ジルコニア粉体はイットリア、マグネシア、カルシアまたはセリアにより部分安定化または完全安定化されたジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項5】請求項2記載の製造方法において、ニッケル粉体とジルコニア粉体中のニッケルの組成は30ないし80重量%の範囲にあることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項6】請求項2記載の製造方法において、熱処理は酸化雰囲気中で焼成とこれに続く還元雰囲気中で焼成であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項7】請求項2記載の製造方法において、熱処理は還元雰囲気中で焼成であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項8】請求項1記載の製造方法において、セラミックス多孔質体はイットリア、マグネシア、カルシアまたはセリアにより部分安定化または完全安定化されたジルコニアであることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項9】請求項1記載の製造方法において、セラミックス多孔質体はハニカム、メッシュまたはフェルトであることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は固体電解質型燃料電池の電極板の製造方法に係り、特にアノード電極板の製造

方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は電解質として固体のジルコニアを用い、800ないし1000℃の高温で作動させる燃料電池であり、電解質の支持や腐食の問題がなく作動中の活性化過電圧を下げる触媒が不要であるなどの優れた特徴があり活発に研究されている。

【0003】図2は従来の固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図である。ニッケルと固体電解質であるジルコニアからなる多孔質のアノード電極板1と、イットリア安定化ジルコニアYSZの薄板からなる固体電解質体2と、ランタンストロンチウムマンガナイト $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ からなるカソード電極板3と、カソード電極板3に積層されたセパレータ4からなる。セパレータ4はランタンカルシウムクロマイト $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ を用いて製造される。

【0004】図3は従来のアノード電極板の製造方法を示す工程図である。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアYSZを(1ないし2)対1の重量比で秤量する。ハインダとしてポリビニルブチラールPVBを3ないし5重量%、ポリエチレングリコールREGを0.5ないし2重量%添加し、エタノール中で湿式混合し、乾燥する。

【0005】得られた粉体を金型に入れ、100MPaの圧力で成形し、ディスク状にする。このディスクをカッターで粗粉砕し、目開き300 μm の篩を通過させ造粒する。造粒粉を空気中で1300℃の温度で2h仮焼した。この仮焼粉にバインダとしてポリビニルアルコールPVAを3ないし5重量%、ポリエチレングリコールPEGを0.5ないし2重量%添加し、水溶液中で攪拌混合し、加熱乾燥する。金型に入れ、室温で30ないし50MPaの圧力で本成型し、水素還元雰囲気中で1400℃の温度で2h焼成し、気孔率35%のアノード電極板を得ていた。

【0006】本成型には上述の他シート成型、押し出し成型、CIP(Cold Isostatic Pressing)等が用いられる。アノード電極板は酸化雰囲気中で焼成し電池動作時に燃料ガスを流すことにより電池内部で還元を行い、ニッケル-ジルコニア Ni-ZrO_2 からなる導電性のアノード電極板とすることもできる。アノード電極板1のニッケルは燃料ガスとして用いる天然ガスや石炭ガスに含まれる炭化水素の改質触媒としても機能する。

【0007】アノード電極板1には固体電解質体2がイットリア安定化ジルコニアYSZ等を用い、溶射によりまたはスプレによる塗布後1400ないし1500℃の温度で焼結して積層される。またカソード電極板はランタンストロンチウムマンガナイト $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 粉体を成形し、粉砕し、湿式混合後、造粒し、酸化雰囲気中で熱処理し、その造粒粉を用いて金型による加圧成型、シート成型、押し出し成型、CIP(Cold Isostatic Pressing)等の本成型を行い、酸化雰囲気中で焼成して製造され

る。

【0008】カソード電極板3にはセパレータ4がランタンカルシウムクロマイト $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ を用いて溶射等の手段により積層される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来のアノード電極板1は多孔質で水素ガスの透過性はあるが電極板の機械的強度は十分ではなかった。特に酸化性雰囲気中で焼成し還元性雰囲気中で還元した電極板は酸化性雰囲気中で焼成した電極板に比し、その機械的強度は1/2ないし1/3であった。そのためにジルコニア溶射時の熱衝撃や、固体電解質板のジルコニアとの熱膨張率の差に起因する歪みにより容易にアノード電極板に割れが発生していた。

【0010】またアノード電極板1は還元性雰囲気中で還元する際に体積収縮を起こし、割れが生じるという問題もあった。この割れの問題は導電性を確保できる限度である30重量%のニッケル含有量の場合においても発生する。さらに前記還元によって製造したアノード電極板はニッケルとジルコニアの結合性が悪く、電池組立時や電池作動時に割れが発生し易い。

【0011】さらに従来の製法に係るカソード電極板は酸素の拡散性が十分でないうえにランタンマンガンナイト LaMnO_3 を用いてカソード電極板全体を製作しているため製造コストが高くなるという問題があった。この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、電極板の新規な製法を開発することにより量産性、信頼性、特性に優れた固体電解質型燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば、固体電解質型燃料電池の電極板の製造方法であって、(1)含浸工程と、(2)焼成工程とを包含し、含浸工程は電極活物質の粉体を溶剤に分散してスラリを調製し、次いで前記スラリをセラミックス多孔質体に塗布し且つ含浸する工程であり、焼成工程は前記粉体の含浸されたセラミックス多孔質体を乾燥して所定雰囲気中で熱処理し電極板を調製する工程であるとする事により達成される。

【0013】セラミックス多孔質体としてはイットリア、マグネシア、カルシアまたはセリアにより部分安定化または完全安定化されたジルコニア、アルミナ Al_2O_3 、ムライト等が使用できる。これらは気孔径50 μm 以上のハニカム、メッシュ、フェルトの形で用いられる。フェルトはセラミックスのファイバからなる。アノード電極活物質としてのニッケルは酸化ニッケル、ニッケルカルボニル、金属ニッケル、炭酸ニッケルの粉体の粒径が1 μm 以下のものがよく、粒径が大きいと燃料ガスである炭化水素の改質性能が低下する。

【0014】上記ニッケルと混合して用いるジルコニア

粉体は安定化剤としてイットリア、カルシア、マグネシア、セリアを添加した完全安定化ジルコニアや部分安定化ジルコニアが用いられる。ニッケル-ジルコニア Ni-ZrO_2 中のニッケルの組成比は電極板が良好な導電性を維持するためにまたニッケルの焼結防止から30ないし80重量%の範囲に設定される。ニッケルの組成が30重量%未満のときは導電性が悪く、また80重量%を越えるときはニッケル-ジルコニアの脱落が起こる。

【0015】カソード活物質としてはランタニストロンチウムマンガンナイト $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 、ランタンカルシウムクロマイト $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 等が用いられる。スラリ調製の場合のバインダは溶剤系ではポリビニルブチラール、エチルセルロース、アクリル樹脂等があり、トルエン、セロソルブ、エチルアルコール等の溶剤に溶解して用いられる。また水系ではポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等が用いられる。またアクリル樹脂やブタジエン樹脂のエマルジョン系水溶液が用いられる。

【0016】スラリ中の粉体に対するバインダの添加量は2ないし10重量%が好ましい。2%未満の場合はセラミックス多孔質体に対して粉体の付着性能が悪く、10%を越えると粉体の塗布密度の低下が生じ、緻密なニッケル-ジルコニア Ni-ZrO_2 層やランタニストロンチウムマンガンナイト $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 層等を形成することができず焼結後においてこれらの層がセラミックス多孔質体より脱落する。

【0017】

【作用】電極活物質はセラミックス多孔質体の細孔内に保持されて電極あるいは改質触媒として機能する。電極板の機械的強度はセラミックス多孔質体により与えられる。セラミックス多孔質体は酸化や還元により体積変化を起こさず機械的に安定である。

【0018】セラミックス多孔質体はまた反応ガスの拡散性能を高める。電極活物質は良導電体であり、セラミックス多孔質体に担持された状態で電極板に導電性を与える。電極板の熱膨張率はセラミックス多孔質体の熱膨張率により決定されるから固体電解質体との熱膨張率の整合が容易に図れる。

【0019】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。

実施例1

図1はこの発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池の製造工程を示す流れ図である。

【0020】セラミックス多孔質体にスラリを塗布含浸して乾燥し、酸化焼成と還元焼成を連続して行ってセラミックス多孔質体に電極活物質を担持した。続いて固体電解質体をセラミックス多孔質体に積層して電極板を調製した。セラミックス多孔質体としては気孔径50 μm 以上の編み目状イットリア安定化ジルコニアYSZを用い

た。

【0021】スラリは以下のようにして調製した。酸化ニッケルNiO 粉体とイットリア安定化ジルコニアYSZ 粉体を（1ないし2）対1の重量比で秤量した。バインダとしてポリビニルブチラールPVB を2ないし10重量%、溶剤としてトルエン、メチルイソブチルカルビトールおよびエタノール、可塑剤としてジブチルフタレートDVP を用いボールミルで良く分散させた。

【0022】セラミックス多孔質体にスラリを流し込み、 8×10^3 Pa に減圧して脱泡しセラミックス多孔質体内にスラリを含浸させた。含浸後乾燥し、セラミックス多孔質体を空气中で温度300℃で10h焼成し、バインダを除去してから水素還元雰囲気中で温度1200ないし1400℃で2ないし5h熱処理した。この方法により直径 ϕ 200mm×厚さ3mmの割れのないアノード電極板を得た。

【0023】続いてイットリア安定化ジルコニアYSZ をプラズマ溶射して200 μ m厚さの固体電解質体を形成した。

実施例2

セラミックス多孔質体にスラリを塗布含浸して乾燥し、酸化焼成を行ってセラミックス多孔質体に電極活物質を担持した。

【0024】続いて固体電解質体をセラミックス多孔質体に積層して電極板を調製した。セラミックス多孔質体としては気孔径50 μ m以上の編み目状イットリア安定化ジルコニアYSZ を用いた。スラリは以下のようにして調製した。酸化ニッケルNiO 粉体とイットリア安定化ジルコニアYSZ 粉体を（1ないし2）対1の重量比で秤量した。バインダとしてポリビニルブチラールPVB を2ないし10重量%、溶剤としてトルエン、メチルイソブチルカルビトールおよびエタノール、可塑剤としてジブチルフタレートDVP を用いボールミルで良く分散させた。

【0025】セラミックス多孔質体にスラリを流し込み、 8×10^3 Pa に減圧して脱泡しセラミックス多孔質体内にスラリを含浸させた。含浸後乾燥し、セラミックス多孔質体を空气中で温度1400ないし1500℃で2ないし5h焼成した。この酸化焼成により電極活物質である酸化ニッケル-ジルコニアNiO-ZrO₂がセラミックス多孔質体に強固に焼き付けられた。

【0026】このようにして直径 ϕ 200mm×厚さ3mmの割れのないアノード電極板を得た。続いてイットリア安定化ジルコニアYSZ をプラズマ溶射して200 μ m厚さの固体電解質体を形成した。

比較例1

固体電解質体を形成していない従来のアノード電極板を3mm×3mm×50mmの試験片とし三点曲げ強度試験を行った。アノード電極板の強度は20ないし25MPaであった。実施例1、2に係るアノード電極板の強度は40ないし50MPaであった。破壊に至る反り量

は試験幅40mmにおいて比較例のアノード電極板は0.1mm、実施例のアノード電極板は2mmであった。このようにして実施例に係るアノード電極板は比較例のアノード電極板に比し、2倍の機械的強度と20倍の破壊に至る反り量を示した。

【0027】比較例および実施例のアノード電極板を用いて電池を構成し、燃料ガスとしてメタン90体積%以上を含むガスを80℃の水温中でバブルし、電池温度1000℃で電池特性を測定した結果、開放時の電圧は双方において1V、分極電圧0.6Vを示す電流密度は、実施例に係るアノード電極板が1.2A/cm²、比較例に係るアノード電極板が1.0A/cm²であった。本発明における燃料ガスの改質性能は従来と同等あるいはそれ以上であることがわかる。

【0028】また実施例に係るアノード電極板は電池の起動、停止の熱サイクルにおいて割れの発生が認められなかった。本発明と従来の製造方法を比較すると、本発明の製造方法は従来のものより簡明で固体電解質型燃料電池製造の大幅な工程短縮ができる。またアノード電極板の機械的強度が向上するために大面積で厚さの薄いアノード電極板の製造が可能となる。さらにアノード電極板には柔軟性があるため固体電解質体との密着性が向上して固体電解質体との接触抵抗の低減が図れるうえ耐熱サイクル性の一層の向上を可能にする。

実施例3

セラミックス多孔質体にスラリを塗布含浸して乾燥し、酸化焼成を行ってセラミックス多孔質体に電極活物質を担持した。

【0029】続いて固体電解質体をセラミックス多孔質体に積層して電極板を調製した。セラミックス多孔質体としては気孔径50 μ m以上のフェルト状アルミナAl₂O₃を用いた。スラリは以下のようにして調製した。電極活物質としてランタンストロンチウムマンガナイトLa(Sr)MnO₃の粉体を用いた。バインダとしてポリビニルブチラールPVB を2ないし10重量%、溶剤としてトルエン、メチルイソブチルカルビトールおよびエタノール、可塑剤としてジブチルフタレートDBP を用いボールミルで良く分散させた。

【0030】セラミックス多孔質体にスラリを流し込み、 8×10^3 Pa に減圧して脱泡しセラミックス多孔質体内にスラリを含浸させた。含浸後乾燥し、セラミックス多孔質体を空气中で温度1000ないし1400℃で2ないし5h焼成した。この酸化焼成により電極活物質であるランタンストロンチウムマンガナイトLa(Sr)MnO₃がアルミナAl₂O₃ セラミックス多孔質体に強固に焼き付けられた。

【0031】このようにして直径 ϕ 200mm×厚さ3mmのガス拡散性の良好なカソード電極板を得た。続いてランタンクロマイトLaCrO₃をプラズマ溶射して200 μ m厚さのセパレータを形成した。本実施例に係るカソ

ード電極板を用いて固体電解質型燃料電池を構成し、分極特性を測定した。本実施例に係るカソード電極板を用いた固体電解質型燃料電池は電流密度 1.35 A/cm^2 において分極電圧 0.6 V を示した。これは従来の電池が 1.0 A/cm^2 において分極電圧 0.6 V を示したのに比して分極特性が向上していることがわかる。

【0032】

【発明の効果】この発明によれば固体電解質型燃料電池の電極板の製造方法であって、(1)含浸工程と、

(2)焼成工程とを包含し、含浸工程は電極活物質の粉体を溶剤に分散してスラリーを調製し、次いで前記スラリーをセラミックス多孔質体に塗布し且つ含浸する工程であり、焼成工程は前記粉体の含浸されたセラミックス多孔質体を乾燥して所定雰囲気中で熱処理し電極板を調製する工程であるので、電極活物質はセラミックス多孔質体

の細孔内に保持されて電極あるいは改質触媒として機能し、電極板の機械的強度はセラミックス多孔質体により与えられる。セラミックス多孔質体はまた反応ガスの拡散性能を高める。このようにして特性、量産性、信頼性に優れる固体電解質型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る固体電解質型燃料電池の製造工程を示す流れ図

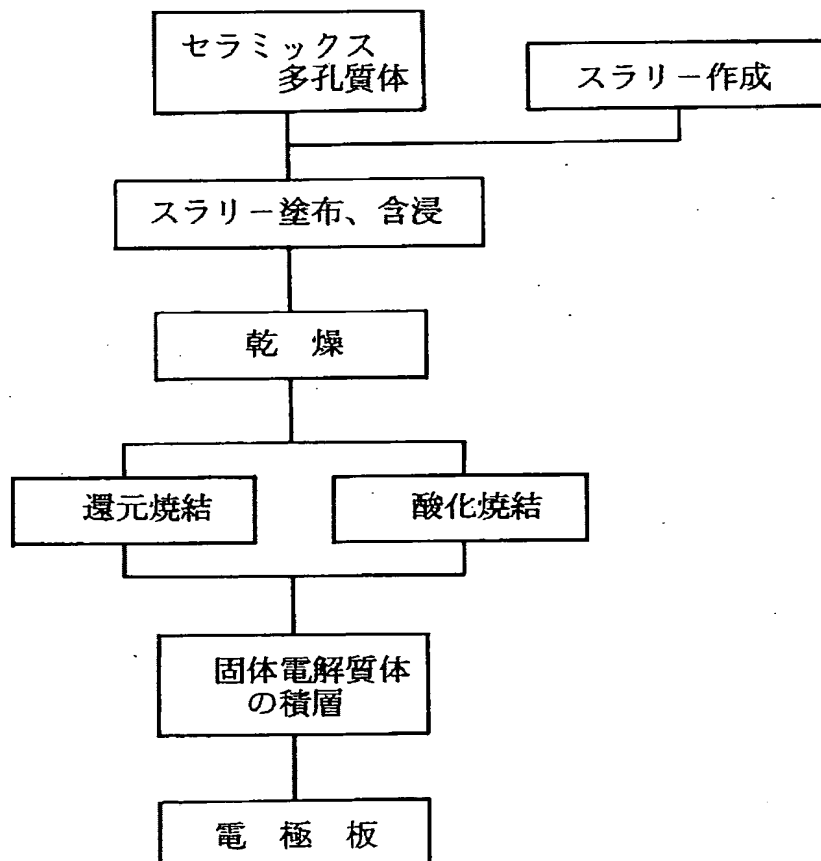
【図2】従来の固体電解質型燃料電池を示す分解斜視図

【図3】従来のアノード電極板の製造工程を示す流れ図

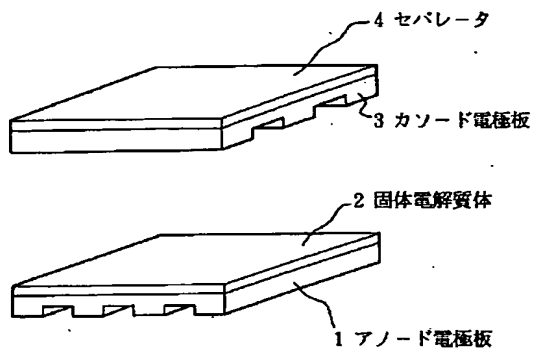
【符号の説明】

- 1 アノード電極板
- 2 固体電解質体
- 3 カソード電極板
- 4 セパレータ

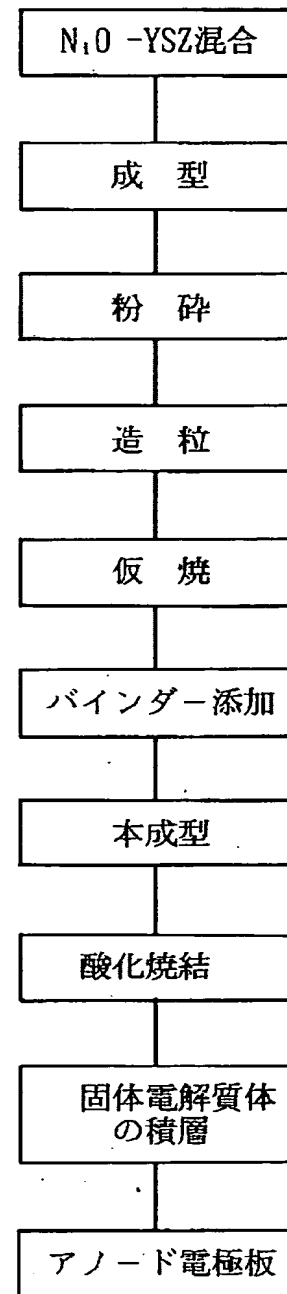
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-022056

(43)Date of publication of application : 24.01.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/12

H01M 4/86

H01M 4/88

(21)Application number : 05-163684

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.1993

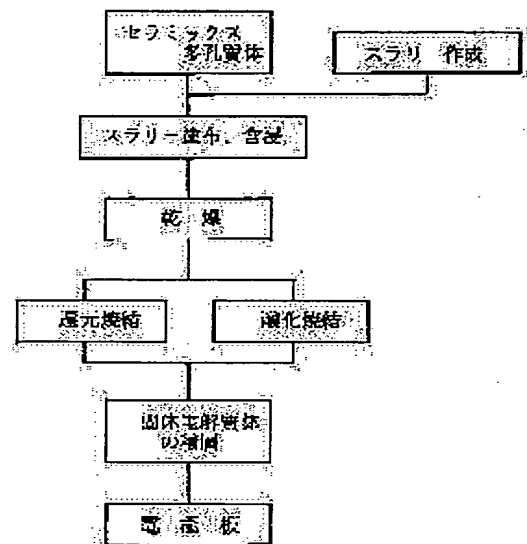
(72)Inventor : YOSHIDA SHIZUYASU

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the mass productivity, reliability and characteristics of an electrode plate by preparing a slurry by dispersion of electrode active material powders in a solvent, impregnating a porous ceramic with the slurry, drying the slurry, and heat treating the porous ceramic in a predetermined atmosphere,

CONSTITUTION: Electrode active material powders are dispersed in a solvent to prepare a slurry, and a porous ceramic is impregnated with the slurry applied thereto and the slurry is dried, oxidized and sintered continuously, so that the porous ceramic supports the electrode active material. Next, a solid electrolyte is laminated on the porous ceramic to prepare an electrode plate. The slurry is cast into the porous ceramic, then decompressed and defoamed so that the slurry impregnates the porous ceramic. Thereafter, the electrode plate is dried and burned in air, and is heat treated in a hydrogen reducing atmosphere after removal of a binder. Therefore the electrode active material is held in the pores of the porous ceramic and functions as an electrode or a reforming catalyst. The diffusion performance of reactive gas is thus enhanced and the characteristics, mass productivity and reliability of the electrode plate can be enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the electrode plate of a solid oxide fuel cell, especially relates to the manufacture approach of an anode electrode plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] the catalyst which solid oxide fuel cells are 800 thru/or a 1000-degree C fuel cell which carries out operating at high temperatures, do not have the problem of electrolytic support or corrosion, using a solid zirconia as an electrolyte, and lowers the activation overvoltage under actuation is unnecessary -- etc. -- there is the outstanding description and it inquires actively.

[0003] Drawing 2 is the decomposition perspective view showing the conventional solid oxide fuel cell. The anode electrode plate 1 of the porosity which consists of a zirconia which are nickel and a solid electrolyte, and yttria stabilized zirconia YSZ It consists of a separator 4 by which the laminating was carried out to the cathode electrode plate 3 which serves as the solid electrolyte object 2 which consists of sheet metal from lanthanum strontium composites La(Sr) MnO₃, and the cathode electrode plate 3. A separator 4 is manufactured using lanthanum-calcium-chromite La(calcium) CrO₃.

[0004] Drawing 3 is process drawing showing the manufacture approach of the conventional anode electrode plate. Nickel oxide and yttria stabilized zirconia YSZ Weighing capacity is carried out by the weight ratio of pair (1 thru/or 2) 1. As HAINDA, there is no 0.5 about 3 thru/or 5 % of the weight, and a polyethylene glycol REG, it adds 2% of the weight, and wet blending of the polyvinyl butyral PVB is carried out in ethanol, and it is dried.

[0005] The obtained fine particles are put into metal mold, and it fabricates by the pressure of 100MPa, and is made the shape of a disk. Coarse grinding of this disk is carried out with a cutter mill, the sieve of 300 micrometers of openings is passed, and it corns. 2h temporary quenching of the granulation powder was carried out at the temperature of 1300 degrees C in air. There is no 0.5 in this temporary-quenching powder in polyvinyl alcohol PVA as a binder about 3 thru/or 5 % of the weight, and a polyethylene glycol PEG, and it adds 2% of the weight, and in a water solution, stirring mixing is carried out and stoving is carried out. It put into metal mold, actual molding was carried out by the pressure of 30 thru/or 50MPa(s) with the room temperature, 2h was calcinated at the temperature of 1400 degrees C in the hydrogen reduction ambient atmosphere, and the anode electrode plate of 35% of porosity had been obtained.

[0006] the other sheet molding above-mentioned to this molding, extrusion molding, and CIP (Cold Isostatic Pressing) etc. -- it is used. calcinating an anode electrode plate in an oxidizing atmosphere, and passing fuel gas at the time of cell actuation -- the interior of a cell -- reduction -- carrying out -- nickel-zirconia nickel-ZrO₂ from -- it can also consider as the becoming conductive anode electrode plate. The nickel of the anode electrode plate 1 functions also as a reforming catalyst of the hydrocarbon contained in the natural gas used as fuel gas, coal gas, etc.

[0007] the anode electrode plate 1 -- the solid electrolyte object 2 -- yttria stabilized zirconia

YSZ etc. -- using -- thermal spraying -- or a laminating is sintered and carried out at after [spreading by the spray] 1400 thru/or the temperature of 1500 degrees C. Moreover, a cathode electrode plate fabricates and grinds lanthanum strontium composites $\text{La}(\text{Sr}) \text{MnO}_3$ fine particles, after wet blending, it is corned, is heat-treated in an oxidizing atmosphere, performs this molding of pressurization molding by metal mold, sheet molding, extrusion molding, CIP (Cold Isostatic Pressing), etc. using the granulation powder, and is calcinated and manufactured in an oxidizing atmosphere.

[0008] The laminating of the separator 4 is carried out to the cathode electrode plate 3 by means, such as thermal spraying, using lanthanum-calcium-chromite $\text{La}(\text{calcium}) \text{CrO}_3$.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although there was permeability of hydrogen gas by porosity, the mechanical strength of an electrode plate of the conventional anode electrode plate 1 was not enough. Comparing the electrode plate which calcinated especially in the oxidizing atmosphere and was returned in the reducing atmosphere with the electrode plate calcinated in the oxidizing atmosphere, the mechanical strength was 1/2 thru/or 1/3. Therefore, the crack had occurred to the anode electrode plate easily by distortion resulting from the difference of coefficient of thermal expansion with the thermal shock at the time of zirconia thermal spraying, and the zirconia of a solid electrolyte plate.

[0010] Moreover, the anode electrode plate 1 also had the problem that a lifting and a crack produced a volumetric shrinkage, when returning in a reducing atmosphere. In the case of 30% of the weight of the nickel content which is the limit where conductivity is securable, the problem of this crack is generated. The anode electrode plate furthermore manufactured by said reduction has the bad affinity of nickel and a zirconia, and a crack tends to generate it at the time of cell assembly and cell actuation.

[0011] Since the diffusibility of oxygen used the lanthanum composites LaMnO_3 for the top which is not enough and was manufacturing the whole cathode electrode plate, the cathode electrode plate concerning the further conventional process had the problem that a manufacturing cost became high. This invention is made in view of an above-mentioned point, and that purpose is in offering the manufacture approach of the solid oxide fuel cell which is excellent in mass-production nature, dependability, and a property by developing the new process of an electrode plate.

[0012]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned purpose is the manufacture approach of the electrode plate of a solid oxide fuel cell. (One) sinking-in process, (2) Include a baking process, and a sinking-in process distributes the fine particles of an electrode active material to a solvent, and prepares a slurry. Subsequently, it is the process which applies said slurry to a ceramic porous body, and sinks in, and a baking process is attained by supposing that it is the process which dries the ceramic porous body into which it sank in said fine particles, heat-treats in a predetermined ambient atmosphere, and prepares an electrode plate.

[0013] As a ceramic porous body, partial stabilization or the zirconia by which full stabilization was carried out, an alumina aluminum 2O_3 , a mullite, etc. can be used by yttria, the magnesia, calcia, or Seria. These are used in the form of a honeycomb with a pore diameter of 50 micrometers or more, a mesh, and the felt. The felt consists of a fiber of the ceramics. If a thing 1 micrometer or less has a good particle size of the fine particles of nickel oxide, a nickel carbonyl, metal nickel, and nickel carbonate and the nickel as an anode electrode active material has a large particle size, the reforming engine performance of the hydrocarbon which is fuel gas will fall.

[0014] As for the zirconia fine particles which mix with the above-mentioned nickel and are used, yttria, calcia, a magnesia, and the full stabilization zirconia and partially stabilized zirconia that added Seria are used as a stabilizing agent. Nickel-zirconia nickel- ZrO_2 The presentation ratio of inner nickel is set as 30 thru/or 80% of the weight of the range from sintering prevention of nickel again, in order that an electrode plate may maintain good conductivity. When the presentation of nickel is less than 30 % of the weight, conductivity is bad, and when exceeding 80

% of the weight, omission of a nickel-zirconia take place.

[0015] As a cathode active material, lanthanum strontium comiconite $\text{La}(\text{Sr}) \text{MnO}_3$ and lanthanum-calcium-chromite $\text{La}(\text{calcium}) \text{CrO}_3$ grade are used. By the solvent system, the binder in slurry preparation has a polyvinyl butyral, ethyl cellulose, acrylic resin, etc., and is dissolved and used for solvents, such as toluene, cellosolve, and ethyl alcohol. Moreover, in a drainage system, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, etc. are used. Moreover, the emulsion system water solution of acrylic resin or butadiene resins is used.

[0016] The addition of the binder to the fine particles in a slurry has 2 thru/or 10 desirable % of the weight. If the adhesive ability of fine particles is bad and exceeds 10% to a ceramic porous body, the fall of the spreading consistency of fine particles will produce less than 2% of case, neither precise nickel-zirconia nickel-ZrO two-layer nor three layer of lanthanum strontium comiconite $\text{La}(\text{Sr}) \text{MnO}(\text{s})$ etc. can be formed, but these layers fall out from a ceramic porous body after sintering.

[0017]

[Function] An electrode active material is held in the pore of a ceramic porous body, and functions as an electrode or a reforming catalyst. The mechanical strength of an electrode plate is given by the ceramic porous body. A ceramic porous body causes a volume change neither by oxidation nor reduction, but is mechanically stable.

[0018] A ceramic porous body raises the diffusibility ability of reactant gas again. An electrode active material is a right conductor, and after having been supported by the ceramic porous body, it gives conductivity to an electrode plate. Since the coefficient of thermal expansion of an electrode plate is determined by the coefficient of thermal expansion of a ceramic porous body, it can aim at easily adjustment of coefficient of thermal expansion with a solid electrolyte object.

[0019]

[Example] Next, the example of this invention is explained based on a drawing.

Example 1 drawing 1 is the flow chart showing the production process of the solid oxide fuel cell concerning the example of this invention.

[0020] To the ceramic porous body, it carried out spreading sinking in of the slurry, and dried, oxidation baking and reduction baking were performed continuously, and the electrode active material was supported to the ceramic porous body. Then, the laminating of the solid electrolyte object was carried out to the ceramic porous body, and the electrode plate was prepared. As a ceramic porous body, it is the stitch-like yttria stabilized zirconia YSZ with a pore diameter of 50 micrometers or more. It used.

[0021] A slurry is the following, and was made and prepared. nickel oxide NiO Fine particles and yttria stabilized zirconia YSZ fine particles -- an opposite (1 thru/or 2) -- weighing capacity was carried out by the weight ratio of 1. It is a polyvinyl butyral PVB as a binder. It is dibutyl phthalate DVP as toluene, methyl isobutyl carbitol and ethanol, and a plasticizer as 2 thru/or 10 % of the weight, and a solvent. It uses, and a ball mill may be used and it was made to distribute.

[0022] A slurry is slushed into a ceramic porous body and it is $8 \times 10^3 \text{Pa}$. Degassing was decompressed and carried out and the slurry was infiltrated into the ceramic porous body. since it dries after sinking in, 10h of ceramic porous bodies is calcinated at the temperature of 300 degrees C in air and a binder is removed -- the inside of a hydrogen reduction ambient atmosphere -- temperature 1200 thru/or 1400 degrees C -- 2 -- or 5h was heat-treated. The anode electrode plate without a crack with a diameter $\phi 200 \text{mm}$ x thickness of 3mm was obtained by this approach.

[0023] Then, yttria stabilized zirconia YSZ The plasma metal spray was carried out and the solid electrolyte object of 200-micrometer thickness was formed.

To the example 2 ceramic porous body, it carried out spreading sinking in of the slurry, and dried, oxidation baking was performed, and the electrode active material was supported to the ceramic porous body.

[0024] Then, the laminating of the solid electrolyte object was carried out to the ceramic porous body, and the electrode plate was prepared. As a ceramic porous body, it is the stitch-like yttria stabilized zirconia YSZ with a pore diameter of 50 micrometers or more. It used. A slurry is the

following, and was made and prepared. nickel oxide NiO Fine particles and yttria stabilized zirconia YSZ fine particles -- an opposite (1 thru/or 2) -- weighing capacity was carried out by the weight ratio of 1. It is a polyvinyl butyral PVB as a binder. It is dibutyl phthalate DVP as toluene, methyl isobutyl carbitol and ethanol, and a plasticizer as 2 thru/or 10 % of the weight, and a solvent. It uses, and a ball mill may be used and it was made to distribute.

[0025] The slurry was slushed into the ceramic porous body, degassing was decompressed and carried out to 8×10^3 Pa, and the slurry was infiltrated into the ceramic porous body. after sinking in -- drying -- a ceramic porous body -- the inside of air -- temperature 1400 thru/or 1500 degrees C -- 2 -- or 5h was calcinated. Nickel oxide-zirconia NiO-ZrO₂ which is an electrode active material was able to be firmly burned on the ceramic porous body by this oxidization baking.

[0026] Thus, the anode electrode plate without a crack with a diameter $\phi 200$ mmx thickness of 3mm was obtained. Then, yttria stabilized zirconia YSZ The plasma metal spray was carried out and the solid electrolyte object of 200-micrometer thickness was formed.

The conventional anode electrode plate which does not form the example of comparison 1 solid-electrolyte object was used as the 3mmx3mmx50mm test piece, and the tripartite bending test was performed. The reinforcement of an anode electrode plate was 20 thru/or 25MPa(s). The reinforcement of the anode electrode plate concerning examples 1 and 2 was 40 thru/or 50MPa (s). The amount of curvatures which results in destruction was [0.1mm and the anode electrode plate of an example of the anode electrode plate of the example of a comparison] 2mm in trial width of face of 40mm. Thus, the anode electrode plate concerning an example was compared with the anode electrode plate of the example of a comparison, and the amount of curvatures which results in a twice as many mechanical strength as this and 20 times as many destruction as this was shown.

[0027] the anode electrode plate which requires for 1.2 A/cm² and the example of a comparison the anode electrode plate which the current density the electrical potential difference at the time of disconnection indicates 1V and polarization-voltage 0.6V to be in both sides requires for an example as a result of constituting a cell using the anode electrode plate of the example of a comparison, and an example, carrying out the bubble of the gas which contains more than methane 90 volume % as fuel gas in the water temperature of 80 degrees C and measuring a cell property at the cell temperature of 1000 degrees C -- 1.0 A/cm² it was . It turns out that the reforming engine performance of the fuel gas in this invention is the former, an EQC, or more than it.

[0028] Moreover, as for the anode electrode plate concerning an example, generating of a crack was not accepted in the heat cycle of starting of a cell and a halt. If this invention is compared with the conventional manufacture approach, the manufacture approach of this invention will be briefer than the conventional thing, and can perform large process compaction of solid oxide fuel cell manufacture. Moreover, in order that the mechanical strength of an anode electrode plate may improve, manufacture of an anode electrode plate with thin thickness is attained by the large area. Since there is furthermore flexibility in an anode electrode plate, in adhesion with a solid electrolyte object improving and being able to aim at reduction of contact resistance with a solid electrolyte object, much more improvement in heat-resistant cycle nature is enabled. To the example 3 ceramic porous body, it carried out spreading sinking in of the slurry, and dried, oxidation baking was performed, and the electrode active material was supported to the ceramic porous body.

[0029] Then, the laminating of the solid electrolyte object was carried out to the ceramic porous body, and the electrode plate was prepared. As a ceramic porous body, it is the felt-like alumina aluminum 2O₃ with a pore diameter of 50 micrometers or more. It used. A slurry is the following, and was made and prepared. The fine particles of lanthanum strontium comics night La(Sr) MnO₃ were used as an electrode active material. It is a polyvinyl butyral PVB as a binder. It is dibutyl phthalate DBP as toluene, methyl isobutyl carbitol and ethanol, and a plasticizer as 2 thru/or 10 % of the weight, and a solvent. It uses, and a ball mill may be used and it was made to distribute.

[0030] The slurry was slushed into the ceramic porous body, degassing was decompressed and carried out to 8×10^3 Pa, and the slurry was infiltrated into the ceramic porous body. after sinking

in -- drying -- a ceramic porous body -- the inside of air -- temperature 1000 thru/or 1400 degrees C -- 2 -- or 5h was calcinated. Lanthanum strontium comics night $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ which is an electrode active material by this oxidization baking is an alumina aluminum 2O_3 . It was able to be firmly burned on the ceramic porous body.

[0031] Thus, the good cathode electrode plate of gaseous diffusion nature with a diameter $\phi 200\text{mm}$ x thickness of 3mm was obtained. Then, the plasma metal spray of the lanthanum chromite LaCrO_3 was carried out, and the separator of 200-micrometer thickness was formed. The solid oxide fuel cell was constituted using the cathode electrode plate concerning this example, and the polarization property was measured. The solid oxide fuel cell using the cathode electrode plate concerning this example is current density 1.35 A/cm². It set and polarization voltage 0.6V were shown. For this, the conventional cells are 1.0 A/cm². It turns out that the polarization property is improving as compared with having set and polarization voltage 0.6V having been shown.

[0032]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is the manufacture approach of the electrode plate of a solid oxide fuel cell. (One) sinking-in process, (2) Include a baking process, and a sinking-in process distributes the fine particles of an electrode active material to a solvent, and prepares a slurry. Subsequently, since it is the process which applies said slurry to a ceramic porous body, and sinks in and a baking process is a process which dries the ceramic porous body into which it sank in said fine particles, heat-treats in a predetermined ambient atmosphere, and prepares an electrode plate An electrode active material is held in the pore of a ceramic porous body, and functions as an electrode or a reforming catalyst, and the mechanical strength of an electrode plate is given by the ceramic porous body. A ceramic porous body raises the diffusibility ability of reactant gas again. Thus, the solid oxide fuel cell which is excellent in a property, mass-production nature, and dependability is obtained.

[Translation done.]